



#4  
Attorney Docket: 225/50206  
PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: ANDREAS CHRISTEN ET AL.

Serial No.: 09/910,004                      Group Art Unit:

Filed: JULY 23, 2001                      Examiner:

Title: FUEL CELL SYSTEM AND METHOD FOR OPERATING IT

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

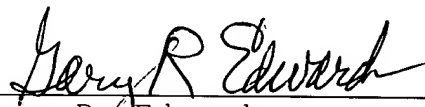
Sir:

The benefit of the filing date of prior foreign application No. 10035756, filed in Germany on July 22, 2000, is hereby requested and the right of priority under 35 U.S.C. §119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of the original foreign application.

Respectfully submitted,

November 6, 2001



Gary R. Edwards  
Registration No. 31,824

CROWELL & MORING, LLP  
P.O. Box 14300  
Washington, DC 20044-4300  
Telephone No.: (202) 624-2500  
Facsimile No.: (202) 628-8844

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 35 756.3

**Anmeldetag:** 22. Juli 2000

**Anmelder/Inhaber:** DaimlerChrysler AG, Stuttgart/DE

**Bezeichnung:** Brennstoffzellensystem und Verfahren zum Betreiben eines solchen

**IPC:** H 01 M 8/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. September 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

raust

DaimlerChrysler AG  
Stuttgart

FTP/S - MG  
17.07.2000

Brennstoffzellensystem und Verfahren  
zum Betreiben eines solchen

Die Erfindung betrifft ein Brennstoffzellensystem und ein Verfahren zum Betreiben eines solchen gemäß Oberbegriff des Patentanspruchs 1 bzw. 8.

Brennstoffzellensysteme dienen zur Erzeugung elektrischer Energie aus chemischen Prozessen, wobei zum Erzielen einer signifikanten elektrischen Leistung mehrere einzelne Brennstoffzellen zu einem Stack zusammengeschaltet werden. Ein solches Brennstoffzellensystem läßt sich allgemein in einen Anodenraum und einen Kathodenraum einteilen, die durch eine protonenleitende Membran voneinander getrennt sind, wobei eine Kathodenzuleitung zur Zufuhr von sauerstoffhaltigem Gas wie Luft zum Kathodenraum sowie eine Kathodenabgasleitung und eine Anodenleitung zur Zufuhr und Abführung eines Brennmittels in den Anodenraum vorgesehen sind. Im allgemeinen dient Wasserstoff als Brennmittel einer Brennstoffzelle, der sich unter Abgabe von Elektronen in Wasserstoffionen aufspaltet und durch die Membran in den Kathodenraum übertritt, wo mit dem zugeführten Sauerstoff eine Umsetzung zu Wasser erfolgt. Der zuzuführende Wasserstoff kann beispielsweise durch Reformierung von Kohlenwasserstoffen erzeugt werden.

Bei sogenannten Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) wird hingegen dem Anodenraum des Brennstoffzellensystems ein flüssiges Brennmittel (Methanol)/Kühlmittelgemisch zugeleitet. Wird Wasser als Kühlmittel und Methanol als Brennmittel verwendet, so entsteht am Anodenausgang ein mit Wasser und Methanol angereichertes Kohlendioxidgas. Nach Abtrennen des Kohlendioxids

können diese Produkte im Kreislauf wieder dem Anodeneingang zugeleitet werden, wobei zur Gewährleistung einer konstanten Methanolkonzentration Methanol aus einem Vorratsbehälter in diesen Kreislauf zudosiert werden muß. Ein solches Brennstoffzellensystem ist aus der DE 198 07 876 A1 bekannt.

Soll ein Brennstoffzellensystem zur Stromerzeugung beispielsweise in einem Fahrzeug dienen, sind Frostsicherheit und Kaltstarttauglichkeit wesentliche Kriterien für die Alltagstauglichkeit eines solchen Systems. Bei den erwähnten Direkt-Methanol-Brennstoffzellen besteht aufgrund der Verwendung von Wasser im Anodenkreislauf als auch aufgrund des am Kathodenausgang erzeugten Wassers die Gefahr des Gefrierens, insbesondere wenn die Brennstoffzelle nicht in Betrieb ist. Der Gefrierpunkt der üblicherweise verwendeten Wasser-Methanolgemische liegt bei  $-1$  bis  $-4^{\circ}\text{C}$ . Bei tieferen Temperaturen muß daher das System vorgeheizt werden, wodurch es zu einer langen Kaltstartphase kommt.

In einer von der Anmelderin getätigten deutschen Patentanmeldung (Anmeldetag 8. Januar 2000, Aktenzeichen 100 05 14.4) wird vorgeschlagen, die Temperatur im Anodenkreislauf zu überwachen und bei Absinken der Temperatur unter einen vorbestimmten Schwellwert die Methanolkonzentration zu erhöhen. Hierdurch kommt es zu einer Gefrierpunktserniedrigung des Gemisches im Anodenkreislauf. Weiterhin diffundiert aufgrund bestehender Methanolpermeabilität der dort eingesetzten Membrane Methanol in den Kathodenraum, so daß es auch hier zu einer Gefrierpunktserniedrigung kommt. Gleichzeitig wird bei Inbetriebsetzung der Brennstoffzelle Luft in den Kathodenraum eingeführt, deren Sauerstoff mit dem im Kathodenraum vorhandenen Methanol stark exotherm reagiert. Hierdurch wird der Kaltstartvorgang wesentlich beschleunigt.

Da im Betrieb die Methanolpermeabilität vorhandener Membrane zu einer Verringerung des Wirkungsgrades der Brennstoffzelle führt, ist es beabsichtigt, die Methanolpermeabilität der Mem-

branmaterialien drastisch zu verringern oder zu beseitigen. Die für den Frostschutz und Kaltstartvorgang vorteilhafte Methanolpermeabilität der Membrane läßt sich dann nicht mehr ausnutzen.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist deshalb, ein Brennstoffzellensystem und ein Verfahren zum Betreiben eines solchen Systems anzugeben, durch die ein gutes Kaltstartverhalten sowie ausreichender Frostschutz des Brennstoffzellensystems auch bei fehlender oder drastisch verringerter Methanolpermeabilität der darin verwendeten Membrane gewährleistet sein sollen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale der Ansprüche 1 bzw. 8 gelöst.

Erfindungsgemäß ist bei einem gattungsgemäßen Brennstoffzellensystem eine Vorrichtung zur Ermittlung einer repräsentativen Temperatur vorgesehen sowie eine Vorrichtung zur Dosierung und Zuführung von Brennmittel zum Kathodenraum in Abhängigkeit von dieser ermittelten Temperatur. Es ist sinnvoll, als repräsentative Temperatur die Umgebungstemperatur, die Temperatur im Inneren der Anodenleitung, des Kathodenraumes oder der Kathodenzu- oder Kathodenabgasleitung zu verwenden. Bei Verwendung der Umgebungstemperatur ist zu beachten, daß diese während und eine lange Zeit nach dem Betrieb des Brennstoffzellensystems sich stark von derjenigen innerhalb des Brennstoffzellensystems unterscheidet, da die Betriebstemperaturen typischerweise im Bereich von 80 - 120°C liegen.

Da beim erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystem die Methanolpermeabilität der Brennstoffzellenmembran vernachlässigbar ist und Methanol nur temperaturgesteuert zur Erzielung von Frostschutz dosiert in die Kathodenseite eingeleitet wird, wird der Wirkungsgrad im Normalbetrieb des Systems im Vergleich zu den bekannten beschriebenen Systemen mit Frostschutz verbessert. Mit der erfindungsgemäßen Maßnahme wird Frostschutz bis -35°C möglich. Gleichzeitig verbessert sich das Kaltstartverhalten erheblich, da nach dem Start der Luftversorgung der Kathoden-

seite das zugeführte Brennmittel (Methanol) katalytisch oxidiert und Wärmeenergie freigesetzt wird. Die beschriebenen Vorteile lassen sich selbstverständlich auch mit anderen Brennmitteln als Methanol erzielen.

Die Zuführung von Brennmittel zum Kathodenraum kann auf verschiedene Weise erfolgen. Das Brennmittel kann aus einem eigens vorgesehenen Vorratsbehälter in die Kathodenzuleitung oder direkt in den Kathodenraum eingeleitet werden. Auch die Dosierung von Methanol oder eines Methanol/Wassergemisches beispielsweise in den in den Kathodenraum strömenden Luftstrom ist denkbar. Schließlich kann das Brennmittel aus dem Anodenkreislauf zum Kathodenraum geführt werden. Diese Ausgestaltung hat den Vorteil, daß im Anodenkreislauf bereits ein Brennmittel/Kühlmittelgemisch vorhanden ist, auf das direkt zurückgegriffen werden kann.

Die dosierte Zuführung von Brennmittel kann kontinuierlich in Abhängigkeit von der ermittelten Temperatur erfolgen, wobei sinnvollerweise mit der Zudosierung von Brennmittel erst beim Unterschreiten eines vorgegebenen Temperaturschwellwertes begonnen wird. Darüber hinaus ist die Vorgabe weiterer Temperaturschwellwerte möglich, um stufenweise den Frostschutz an die tatsächliche Temperatur anzupassen. Es ist vorteilhaft, das erfindungsgemäße Frostschutzsystem für die Kathodenseite mit einem Frostschutzsystem für die Anodenseite zu kombinieren, wie es in der bereits erwähnten deutschen Anmeldung (Az. 100 05 14.4) der Anmelderin beschrieben ist. Dort ist zur Ermittlung der Temperatur ein Temperatursensor im Inneren der Anodenleitung vorgesehen. Dieser Temperatursensor kann auch vorliegend verwendet werden, um die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Dosierung und Zuführung von Brennmittel zum Kathodenraum zu steuern. Es ist davon auszugehen, daß insbesondere bei abgeschaltetem Brennstoffzellensystem die Temperaturen der Anodenseite sich kaum von denen der Kathodenseite unterscheiden.

Selbstverständlich kann die Temperaturermittlung auch unabhängig von der Temperatur der Anodenseite nur für die Kathodenseite erfolgen, indem ein Temperatursensor im Kathodenraum oder im Inneren der Kathodenzuleitung oder Kathodenableitung vorgesehen wird.

Es ist vorteilhaft, einen kombinierten Konzentrations- und Temperatursensor zu verwenden, um neben der Temperatur auch die jeweiligen Brennmittelkonzentrationen detektieren zu können.

Im folgenden soll ein Ausführungsbeispiel anhand der beigefügten Figur die Erfindung und deren Vorteile näher erläutern.

Die Figur zeigt ein Brennstoffzellensystem mit kombiniertem Frostschutz für die Anoden- und Kathodenseite.

Das Brennstoffzellensystem 1 ist schematisch dargestellt und weist einen Anodenraum 2 und einen Kathodenraum 3 auf, die durch eine protonenleitende Membran 4 voneinander getrennt sind. Über eine Anodenkreisleitung 5, die einen Anodenraumausgang 6 mit einem Anodeneingang 7 der Brennstoffzelle 1 verbindet, wird ein flüssiges Brennmittel/Kühlmittelgemisch durch den Anodenraum 2 geführt. Als Brennmittel kann hierbei jede geeignete, bei Zimmertemperatur flüssige und elektrochemisch oxidierbare Substanz verwendet werden. Das im Ausführungsbeispiel beschriebene System wird mit flüssigem Methanol als Brennmittel und Wasser als Kühlmittel betrieben. Ein solches -mit flüssigem Methanol/Wassergemisch betriebenes System wird als Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) bezeichnet.

In den Kathodenraum 3 wird über eine Kathodenzuleitung 8 ein sauerstoffhaltiges Gas geleitet. In diesem Ausführungsbeispiel wird hierzu Umgebungsluft verwendet. In der Brennstoffzelle 1 wird Methanol an der Anode oxidiert und der Luftsauerstoff an der Kathode reduziert. Hierzu sind die Oberflächen der protonenleitenden Membran 4 mit geeigneten Katalysatoren beschichtet. Positive Wasserstoffionen wandern nunmehr durch die proto-

nenleitende Membran 4 und reagieren an der Kathodenseite mit Sauerstoff zu Wasser. Bei dieser elektrochemischen Reaktion entsteht zwischen den beiden Elektroden eine Spannung. Durch Parallel- bzw. Hintereinanderschaltung vieler solcher Brennstoffzellen zu einem sogenannten Stack können Spannungen und Stromstärken erzielt werden, die beispielsweise zum Antrieb eines Fahrzeugs ausreichen.

Am Anodenausgang 6 entsteht ein mit Wasser und Methanol angereichertes Kohlendioxidgas. Dieses Gemisch wird mittels einer Pumpe 10 durch die Anodenkreisleitung 5 geleitet. Ein Sensor 11, der die Konzentration des Brennmittels (Methanol) im Anodenkreislauf 5 mißt, steht mit einem Steuergerät 17 in Verbindung, das die Einspritzpumpe 15 und die Einspritzdüse 14 ansteuert, um Methanol aus dem Methanolvorratsbehälter 12 dosiert in den Anodenkreislauf 5 einzuspritzen, wobei die Methanolzugabe derart erfolgt, daß ein festes Methanol/Wasserverhältnis eingehalten wird. Mit einem solchen System ist es selbstverständlich auch möglich, variable Methanolkonzentrationen in der Anodenleitung 5 einzustellen.

Kohlendioxid kann mit Hilfe eines Gasabscheiders 16 aus dem Anodenkreislauf 5 abgetrennt werden. Hierdurch kann der Gesamtwirkungsgrad des Systems erhöht werden.

Der Sensor 11 mißt neben der Methanolkonzentration in der Anodenleitung 5 die Temperatur im Inneren der Leitung. Das Steuergerät 17 kann daher in Abhängigkeit von der jeweils ermittelten Temperatur und der jeweils herrschenden Methanolkonzentration im Anodenkreislauf 5 die zum optimalen Frostschutz erforderliche zuzudosierende Methanolmenge berechnen.

Die Brennstoffzellen des Systems 1 sind mit protonenleitenden Membranen 4 ausgestattet, deren Methanolpermeabilität vernachlässigbar ist, um einen ausreichend hohen Wirkungsgrad beim Betrieb des Systems zu gewährleisten. Um gleichzeitig einen Frostschutz für die Kathodenseite sicherzustellen, wird erfin-



dungsgemäß Brennmittel (Methanol) in Abhängigkeit von der ermittelten Temperatur in den Kathodenraum 3 eingeleitet. In diesem Ausführungsbeispiel wird der Sensor 11 zur Temperaturermittlung verwendet, so daß ein eigener Temperatursensor für die Kathodenseite entfallen kann. Unterschreitet die ermittelte Temperatur  $T_{ist}$  einen vorgegebenen Temperaturschwellwert  $T_{schwell}$ , beispielsweise  $0^{\circ}\text{C}$ , wird die Methanolkonzentration mittels der Vorrichtung 18 zur Dosierung und Zuführung von Methanol kathodenseitig erhöht. In diesem Ausführungsbeispiel wird das Methanol in die Kathodenzuleitung 8 eingegeben.

Erfindungsgemäß kann hierzu Methanol aus einem eigenen Vorratsbehälter, beispielsweise dem Vorratsbehälter 12, eingesetzt werden, es kann jedoch zur Einsparung von Bauteilen sinnvoll sein, das vorhandene Methanol aus dem Anodenkreislauf 5 zu verwenden. Die jeweils herrschende Methanolkonzentration im Anodenkreislauf 5 ist aufgrund der Messung durch den Sensor 11 jederzeit bekannt. Das Steuergerät 17 kann zur Ansteuerung der Vorrichtung 18 verwendet werden, um in Abhängigkeit von der ermittelten Temperatur  $T_{ist}$  eine vorbestimmte Menge des im Anodenkreislauf 5 vorhandenen Methanol/Wassergemisches in die Kathodenzuleitung 8 einzubringen. Selbstverständlich sind geeignete Zusatzeinrichtungen denkbar und eventuell sinnvoll, wie etwa eine Einrichtung zur Zumischung von Methanol zur Erhöhung der Methanolkonzentration gegenüber derjenigen im Anodenkreislauf 5 oder eine Einrichtung zur Abscheidung von Wasser aus dem Methanol/Wassergemisch oder ein eigener Sensor zur Ermittlung der Methanolkonzentration im Kathodenraum.

Da in der Praxis die erfindungsgemäßen Frostschutzvorkehrungen in der Regel erst bei abgeschaltetem Brennstoffzellensystem erfolgen, da dann die Gefahr einer Temperaturabsenkung im System unter  $0^{\circ}\text{C}$  besteht, ist es vorteilhaft, wenn nach der Zugabe von Brennmittel in den Kathodenraum und/oder den Anodenkreislauf eine Verteilung des Brennmittels im System erfolgt, um überall gleiche Brennmittelkonzentrationen zu erhalten. Dies kann durch eigene Umwälzpumpen, wie die Pumpe 10, erfolgen, die für einen

vorgegebenen Zeitraum bis zur Vergleichmäßigung der Brennstoffkonzentration arbeiten.

Durch die Erfindung wird die Frostschutzsicherheit der Kathodenseite eines Brennstoffzellensystems gewährleistet sowie die Kaltstarteigenschaften des Brennstoffzellensystems erheblich verbessert. Hierdurch wird der Wirkungsgrad des Gesamtsystems weiter erhöht.

DaimlerChrysler AG  
Stuttgart

FTP/S - MG  
17.07.2000

### Patentansprüche

1. Brennstoffzellensystem (1) mit einem Anodenraum (2) und einem Kathodenraum (3), die durch eine protonenleitende Membran (4) voneinander getrennt sind, mit einer Kathodenzuleitung (8) zur Zufuhr von sauerstoffhaltigem Gas zum Kathodenraum (3), mit einer Kathodenabgasleitung (9) und einer Anodenleitung (5) zur Zu- und Abführung eines Brennmittels zum Anodenraumeingang (7) bzw. vom Anodenraumausgang (6),

g e k e n n z e i c h n e t d u r c h  
eine Vorrichtung (11) zur Ermittlung einer Temperatur ( $T_{ist}$ ) und eine Vorrichtung (18) zur Dosierung und Zuführung von Brennmittel zum Kathodenraum (3) in Abhängigkeit von der ermittelten Temperatur ( $T_{ist}$ ).

2. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung (18) zur Dosierung und Zuführung von Brennmittel mit der Kathodenzuleitung (8) verbunden ist, um Brennmittel in die Kathodenzuleitung (8) einzuführen.

3. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung (18) zur Dosierung und Zuführung von Brennmittel mit der Anodenleitung (5) und der Kathodenzuleitung (8) oder dem Kathodenraum (3) verbunden ist, um Brennmittel aus der Anodenleitung (5) in die Kathodenzuleitung (8) bzw. in den Kathodenraum (3) einzuleiten.

4. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung (18) zur Dosierung und Zuführung von Brennmittel direkt mit dem Kathodenraum (3) verbunden ist, um Brennmittel in den Kathodenraum (3) einzuleiten.

5. Brennstoffzellensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Vorrichtung (17) zum Vergleichen der ermittelten Temperatur ( $T_{ist}$ ) mit einem vorgegebenen Temperaturschwellwert ( $T_{schwell}$ ) vorgesehen ist, und daß die Vorrichtung (18) zur Dosierung und Zuführung des Brennmittels beim Unterschreiten des Temperaturschwellwertes ( $T_{schwell}$ ) ansteuerbar ist.

6. Brennstoffzellensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorrichtung (11) zur Ermittlung der Temperatur ( $T_{ist}$ ) ein Sensor (11) zur Erfassung der Umgebungstemperatur ( $T_{ist}$ ) oder der Temperatur ( $T_{ist}$ ) im Inneren der Anodenleitung (5) vorgesehen ist.

7. Brennstoffzellensystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorrichtung (11) zur Ermittlung der Temperatur ( $T_{ist}$ ) ein Sensor (11) zur Erfassung der Temperatur ( $T_{ist}$ ) des Kathodenraums (3) oder des Inneren der Kathodenzuleitung (8) oder Kathodenableitung (9) vorgesehen ist.

8. Verfahren zum Betreiben eines Brennstoffzellensystems (1) mit einem Anodenraum (2) und einem Kathodenraum (3), die durch eine protonenleitende Membran (4) voneinander getrennt sind, wobei der Kathodenraum (3) über eine Kathodenzuleitung (8) mit einem sauerstoffhaltigen Gas beaufschlagt wird und ein Brennmittel mittels einer Anodenleitung (5) durch den Anodenraum (2) geführt wird,

d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t ,  
daß die Umgebungstemperatur ( $T_{ist}$ ) und/oder die Temperatur ( $T_{ist}$ ) im Inneren der Anodenleitung (5), des Kathodenraums (3) oder der Kathodenzuleitung (8) oder Kathodenabgasleitung (9) ermittelt wird, und daß in Abhängigkeit von der ermittelten Temperatur ( $T_{ist}$ ) Brennmittel dem Kathodenraum (3) dosiert zugeführt wird.

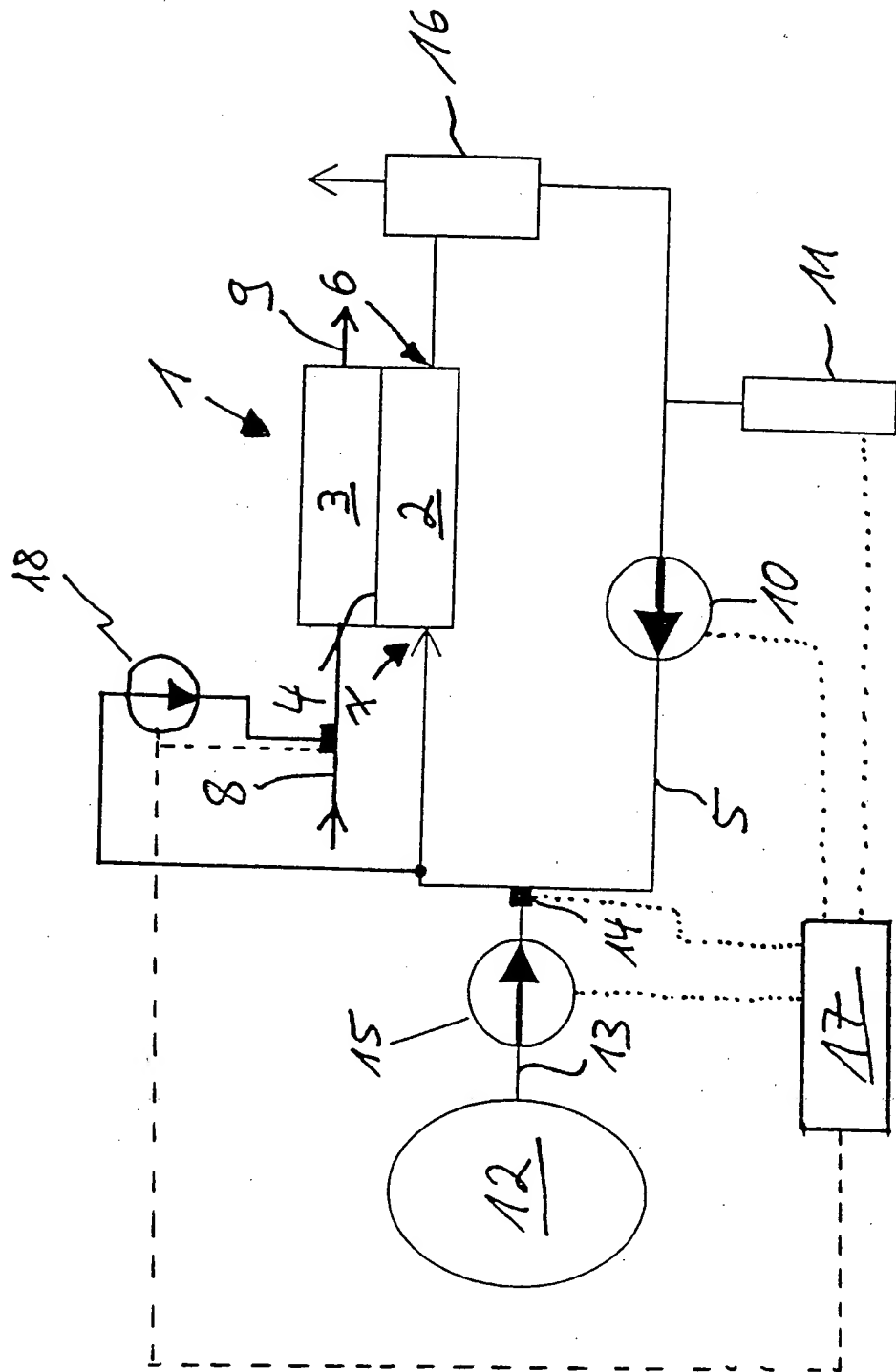
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Brennmittel über die Kathodenzuleitung (8) dem Kathodenraum (3) zugeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß Brennmittel aus der Anodenleitung (5) dem Kathodenraum (3) zugeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Brennmittel direkt in den Kathodenraum (3) eingeleitet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die ermittelte Temperatur ( $T_{ist}$ ) mit einem vorgegebenen Temperaturschwellwert ( $T_{schwell}$ ) verglichen wird, und daß bei Unterschreiten der ermittelten Temperatur ( $T_{ist}$ ) unter den Temperaturschwellwert ( $T_{schwell}$ ) Brennmittel dem Kathodenraum (3) zugeführt oder die Konzentration des dem Kathodenraum (3) zugeführten Brennmittels erhöht wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturermittlung bei abgeschaltetem Brennstoffzellensystem (1) erfolgt.



Figur

DaimlerChrysler AG  
Stuttgart

FTP/S - MG  
17.07.2000

### Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Brennstoffzellensystem und ein Verfahren zum Betreiben eines solchen, wobei ein ausreichender Frostschutz und ein verbessertes Kaltstartverhalten erzielt werden sollen. Das Brennstoffzellensystem weist hierbei einen Anodenraum und einen Kathodenraum mit einer trennenden protonenleitenden Membran auf. Eine Kathodenzuleitung dient zur Zufuhr von sauerstoffhaltigem Gas und eine Anodenleitung dient zur Zu- und Abführung eines Brennmittels in den Anodenraum. Es wird vorgeschlagen, mittels einer Vorrichtung eine repräsentative Temperatur zu ermitteln und in Abhängigkeit von dieser Temperatur mittels einer Vorrichtung Brennmittel dosiert zum Kathodenraum zu leiten. Die Erhöhung der Brennmittelkonzentration im Kathodenraum führt zu einer Gefrierpunktserniedrigung sowie beim Starten des Systems zu einer exothermen katalytischen Reaktion.